

**ABSTRACT of KR patent application laid-open publication No.
2002-24689**

Disclosed is a process for preparing a homogeneous cellulose solution which is capable of, forming a mixture where a cellulose pulp powder is mixed and swollen with a liquid NMMO hydrate solvent super cooled under a melting point and subjecting the mixture to a dissolution treatment, thereby producing a homogeneous cellulose solution having a substantially low decomposition characteristic. The process produces a cellulose pulp mixing powder that is first swollen in a liquid NMMO solvent super cooled under a melting point by minimizing the dissolution of cellulose by the liquid NMMO solvent and maximizing the swelling thereof by the liquid NMMO solvent, thereby resulting in a maximum homogeneity of the solution and maintains the minimized decomposition states of the cellulose and the NMMO solvent, thereby resulting in the improvement of productivity and the simplicity of the process.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C08L 1/02	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2002-0024689 2002년04월01일
(21) 출원번호	10-2000-0056462	
(22) 출원일자	2000년09월26일	
(71) 출원인	한국과학기술연구원, 박호군 대한민국 136-865 서울 성북구 하월곡2동 39-1	
(72) 발명자	이화섭 대한민국 135-100 서울특별시강남구청담동60삼성청담공원아파트103동601호 조성무 대한민국 136-021 서울특별시성북구성북1동177-14 고석구 대한민국 131-207 서울특별시중랑구면목7동634-114 김동복 대한민국 143-191 서울특별시광진구자양1동657-32	
(74) 대리인	이재화	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	과냉각된 액상 N-메틸모르포린-N-옥사이드 수화물용매를 이용한 고균질 셀룰로오스 용액의 제조 방법	

요약

본 발명은 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매를 사용하여 셀룰로오스 펄프 분말이 팽윤된 혼합체를 만들고 이를 용해시켜 분해가 적은 고균질의 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 용융된 액상의 NMMO 수화물 용매를 급냉하여 용점이하로 과냉각시키는 단계, 및 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매에 셀룰로오스 펄프 분말을 혼합하여 팽윤시키는 단계를 포함하는 액상 NMMO 수화물 용매를 이용한 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법이 제공됨으로써 용액의 균질성을 최대로 확보할 수 있으며, 또한 셀룰로오스의 분해 최소화 및 NMMO 분해의 최소화를 유지하면서도 생산성 향상과 공정의 간소화를 동시에 달성할 수 있다.

대표도

도4

색인어

과냉각, 액상 NMMO 수화물, 냉각속도, 결정화시간, 펄프, 팽윤, 혼합분말, 고균질 셀룰로오스 용액, 겔보기 비중, 셀룰로오스 섬유

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 N-메틸모르포린-N-옥사이드(이하 NMMO라고 칭함) 수화물의 열적거동(가열 및 냉각속도 10 ℃/분)을 나타낸 도.

도 2는 NMMO 단일 수화물(함수율 13.3 중량%)의 냉각속도에 따른 비등온 결정화 거동(95 ℃의 용융상태로부터 냉각)을 나타낸 도.

도 3은 셀룰로오스의 부분 상변화 거동을 나타낸 도.

도 4는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조 공정도.

도 5는 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 제조기 I(중심에서 냉각공기 분사)의 요부 개략도.

도 6은 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 제조기 II(외곽에서 냉각공기 분사)의 요부 개략도.

도 7은 펄프 분말 압축 및 공급용 쌍축 가변 피치 스크루 공급기의 개략도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 셀룰로오스 섬유 또는 필름 제조에 사용되는 고균질 셀룰로오스 용액을 단시간에 간편한 방법으로 제조하기 위하여 용융점 이하로 과냉각된 액상 N-메틸모르포린-N-옥사이드(이하 NMMO 로 표기한다)수화물 용매를 사용하여 셀룰로오스 펄프 분말이 팽윤된 혼합체를 만들고 이를 용해시켜 분해가 적은 고균질의 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

NMMO 수화물은 함수율이 약 18 중량% 이상이면 셀룰로오스 비용매(이하 NMMO 비용매라고 칭함)로 작용하여 셀룰로오스를 팽윤시키고, 함수율이 약 18 중량% 이하이면 셀룰로오스 용매(이하 NMMO 용매라고 칭함)로 작용하여 셀룰로오스를 용해시킨다.

종래 이러한 NMMO 용매를 사용한 셀룰로오스 용액을 제조하는 방법에는 다음과 같은 기술이 알려져 있다.

첫째, 셀룰로오스 비용매 조성인 함수율 22 중량%의 NMMO 비용매에 셀룰로오스 펄프 쉬이트를 섞어서 팽윤하고, 그 혼합물에 포함된 과량의 물을 증류 제거하여 셀룰로오스를 용해한다(미국특허 제4,142,913호, 동 제4,144,080호, 동 제4,196,282호 및 동 제4,246,221호). 이러한 방법들은 셀룰로오스 존재하에서 감압하에 물을 증류하는데 장시간을 요하기 때문에 에너지 소모가 크고, 용액 제조시간이 길어서 셀룰로오스의 분해 및 NMMO의 변색이 심하여 용매정제가 어려운 단점이 있다.

유럽특허 제356,419호는 함수율 40 중량%의 NMMO 비용매에 셀룰로오스를 팽윤하고, 팬형 플라이트가 장착된 스크류 압출기에서 감압하에 증류하는 것이다. 또한 국제 공개 제WO 94/06530호는 감압증류기로 박막 증류기를 사용하였다. 이러한 방법은 용액이 고정도이어서 효율적으로 농축시킬 수 없으므로 생산성이 낮고 공정 및 장치가 복잡한 것이 단점이다.

둘째, 용융점 이상인 85~95 ℃의 액상 NMMO 용매(함수율 ~15 중량%)에 펄프 쉬이트를 침지, 팽윤한 후 농축과정 없이 교반 및 가열하여 용액을 제조한다. 미국 특허 제4,211,574호가 이 방법에 해당되는데 펄프 쉬이트 표면에 젤 피막이 형성된다. 이러한 젤 피막은 NMMO 용매가 펄프 쉬이트 내부로의 침투를 방해하므로 균일한 용액을 제조할 수 없다.

셋째, 셀룰로오스 분말과 고체상 NMMO 용매를 단순 혼합하고 이를 압출 장치에서 용해시켜 용액을 제조하는 방법이다(미국특허 제4,416,698). 이 방법은 두 가지 성분을 다량으로 사용하는 경우, 셀룰로오스 분말의 일부가 생성된 용액중에서 미용해된 상태로 남게 되므로 균질한 용액을 얻을 수 없다.

한편, 실온의 고체상 NMMO 용매(용융점 78 ℃)와 셀룰로오스 펄프 조각을 분쇄 혼합기에 투입하여 50~60 ℃에서 분쇄 및 혼합하여 펠렛상 혼합 분말을 제조한 후 압출기에 이 분말을 투입하여 용액을 제조하는 방법으로 미국특허 제5,584,919호가 이에 해당되는데, 고체상 NMMO 용매의 제조 및 취급이 어렵고 연속 공정이 어려운 단점이 있다.

넷째, 특허 출원 PCT/KR97/00104호는 쌍축 압출기를 사용한 용액 제조 방법이다. 이 방법은 쌍축 압출기의 첫번째 블록에 90~100 ℃의 액상 NMMO 용매(용융점 78 ℃)를 투입하고 두번째 블록에서 75 ℃로 냉각시키고, 75 ℃의 세 번째 블록에서 겔보기 직경 20~60 μm 의 펄프 분말을 투입한 후 이송, 혼련, 용융, 용액 균질화, 탈포 및 정량 방출의 구간을 통과하면서 120 ℃로 가열하여 용액을 제조한다. 이 방법은 이송, 혼련 과정에서 펄프 분말의 팽윤 및 용해가 동시에 일어난다. 용매 투입 블록과 펄프 분말 투입 블록이 다르기 때문에 쌍축 압출기의 효율이 저하되어 최소한 9~14개의 블록(L/D 36~48)이 소요되는 것이 단점이다. 또한 사용된 펄프 분말은 겔보기 비중이 0.04~0.08로 투입되므로 이송량이 적어 생산성이 낮은 것이 단점이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상술한 바와 같이, 종래의 방법에서는 셀룰로오스 용액의 낮은 균질도 및 복잡한 공정 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 셀룰로오스가 액상 NMMO 용매에 의해 용해되지 않으면서, 액상 NMMO 용매가 펄프조직 내로 단시간에 침투하여 펄프를 팽윤하는 것이 이상적이다. 이때 셀룰로오스가 액상 NMMO 용매에 의해 용해되는 것을 최소화 하고, 팽윤되는 것을 최대화하는 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명의 목적은 용융점 이하의 온도로 과냉각된 액상의 NMMO 용매를 사용하여 셀룰로오스가 액상 NMMO 용매에 의해 용해되는 것을 최소화하고 팽윤되는 것을 최대화하여 NMMO 용매에 팽윤된 셀룰로오스 펄프 혼합분말을 제조하고 이를 용해시켜 고균질 셀룰로오스 용액을 제조하는데 있다.

액상 NMMO 용매는 예를들면, 50 중량% 이상의 NMMO 수화물의 감압증류에 의해 과량의 물을 제거하여 농축시켜 제조한다. 셀룰로오스의 용매인 이 농축 NMMO 용매로부터 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 용매의 제조 원리는 NMMO 수화물의 열적거동, 즉 NMMO 수화물의 용융거동과 냉각에 의한 등온 및 비등온 결정화 거동과 밀접한 관계가 있다.

[표 1]
NMMO 수화물의 열적 거동

수분함량 (중량%)	가열 및 냉각속도(5 ℃/분)							가열 및 냉각속도(10 ℃/분)						
	Tm(℃)				Tc(℃)			Tm(℃)				Tc(℃)		
22	42							46				-		
18	42		60		5			45		63		영하5		
15	39		77		21			41		78		7		
13.3	78				25			80				20		
12	78	-	95	105	30	-	72	-	85	102	-	33	73	-
11	76	89	97	113	31	-	82	-	87	103	125	30	77	85
8	75	90	97	130	30	79	97	78	90	103	135	30	78	99
6	75	90	95	141	27	80	113	77	92	103	148	27	79	118

3	74	90	99	156	-	80	127	77	93	104	177	-	80	139
0	[74]	-	103	180	-	80	140	[75]	-	105	183	-	81	143

Tm : 용융점 (0℃부터 가열하여 관측)
Tc : 결정화 온도 (최고 용융온도부터 영하 20 ℃까지 냉각하여 관측)
[] : 미악한 thermogram

표 1은 BASF 사의 50 중량% NMMO 수용액을 100 °C에서 감압 증류, 농축하여 제조한 NMMO 수화물들의 열적특성을 나타낸 것이다.(NMMO 수화물의 정확한 수분함량은 Karl-Fischer 방법으로 측정하고, 용융 거동과 등온 및 비등온 결정화 거동은 DSC 7(Perkin-Elmer Co.)를 이용하여 액체시료용 스테인레스 스틸 캡슐(Perkin-Elmer part 319-0218)에 25~35 mg의 시료를 밀봉하여 질소 기류 하에서 분당 2~200 ℃로 가열 및 냉각에 의해 조사하였다).

표 1에 의하면, NMMO와 물이 같은 몰비로 결합된 수화물(이하 NMMO 단일 수화물이라 칭함)(함수율 13.3 중량%)을 기준으로 이보다 수분함량이 많은 함수율 15~22 중량%의 NMMO 수화물은 가열속도 및 냉각속도를 분당 5 ℃에서 10 ℃로 증가시키면 용점의 수치는 증가되며 결정화 온도는 감소한다. 이것은 DSC 측정시 가열 및 냉각속도에 따라 나타나는 일반적인 현상이다. 그러나 0~12 중량% 수분을 함유한 NMMO 수화물은 가열 및 냉각속도를 분당 5 ℃에서 10 ℃로 증가시킴에 따라 용점의 수치가 증가되며 결정화 온도도 증가한다. 농축에 의해 NMMO 수화물 용매의 제조시 농축에 따라 NMMO 단일 수화물이 무수 NMMO로의 결정전이가 일어나 열적특성에 영향을 미치기 때문이다. NMMO 단일 수화물을 계속 농축하거나 메탄올 및 아세톤을 이용하여 무수 NMMO를 제조하는데, 이 과정에서 78 ℃에서 용점을 보인 NMMO 단일 수화물은 무수 NMMO로의 결정전이가 일어난다. 이러한 특성은 수분함량이 13.3 중량% 보다 더 적은 NMMO 수화물에서 나타나는 특성으로 특히 수분함량 13.3~11 중량%인 NMMO 수화물은 불안정한 전이결정 특성으로 인해 열적특성이 약간 다르게 나타난다. 표 1에 보인 이러한 특성은 도 1에서 보다 자세히 알 수 있다. 도 1은 분당 10 ℃로 가열 및 냉각한 NMMO 수화물의 수분함량에 따른 용융 및 결정화 온도이다. 점선은 용융에 의한 NMMO 수화물의 용점(T_m)을 도시한 것이고 실선은 냉각에 의한 결정화온도(T_{c1} ~ T_{c3})이며 수분함량에 따라 여러가지 용점 및 결정화 온도가 나타난다. L 은 NMMO 수화물의 액상 영역을 의미하며 C₁, C₂ 및 C₃

는 용융된 NMMO 수화물을 냉각시켰을 때 나타나는 결정화 온도로부터 구분된 결정영역이다. 13.3~22 중량% 수분을 함유한 NMMO 수화물을 용융한 후 냉각하면 0~20 ℃ 영역에서 C₃ 영역의 결정이 형성된다. 13.3 중량% 수분을 함유한 NMMO 단일 수화물은 가열속도가 분당 10 ℃일 때 용융점은 80 ℃인데, 이를 완전히 용융시킨 후 분당 10℃의 냉각속도로 냉각하면 20 ℃에서 C₃ 영역의 결정이 형성된다. 함수율 8 중량%의 NMMO 수화물의 경우 C₁은 80 ℃ 이상의 온도, C₂는 20~80 ℃ 및 C₃는 33 ℃ 이하에서 각각 결정으로 존재하는 결정영역들이다. 13.3 미만~3 중량% 수분을 함유한 NMMO 수화물들은 가열하면 표 1에 나타난 바와 같이 80 ℃에서부터 수분함량에 따라 여러가지 용융점이 존재한다. 이를 완전히 용융되는 온도까지 가열한 후 냉각하면 수분함량에 따라 여러 결정화 피크가 나타나는데, 냉각속도가 분당 10 ℃일 때 85~143 ℃(도 1의 C₁ 결정영역)에서 1차 결정화가 일어나며, 이를 계속 냉각하면 C₁ 결정 영역에서 결정화되지 않은 액상의 NMMO 수화물이 73~81 ℃(도 1의 C₂ 결정영역)에서 2차로 결정화가 일어나며, 27~33 ℃에서(C₃ 결정영역)에서 3차 결정화가 일어난다.

NMMO 수화물은 용점 이상으로 가열하여 용융한 후 냉각하면 결정화가 일어날 때까지 일정시간 동안 액상을 유지한다. 이 액상 유지시간은 용융된 NMMO 수화물의 냉각속도에 따라 다르게 나타난다. 도 2는 수분함량이 13.3 중량%인 NMMO 단일 수화물을 DSC를 이용하여 95 ℃의 용융상태에서 분당 10~200 ℃의 냉각속도별로 냉각하였을 때 DSC에 의한 비등온 결정화 거동을 보여주고 있다. 냉각 속도가 증가할수록 결정화 온도는 29 → 20 ℃로 낮아지는 경향이 있다.

[표 2]

NMMO 수화물의 비등온 결정화 거동

냉각 속도 (℃/분)	86.7 중량% NMMO Tc(℃)	92 중량% NMMO Tc(℃)
10	29	30, 78, 99
20	26	28, 78, 95
30	24	25, 83
40	22	23, 78
50	22	22, 75
60	20	22
70	20	21
80	20	20
90	20	20
100	20	19
200	20	17

Tc : 결정화 온도
(86.7 중량% NMMO : 95 ℃부터 영하 20 ℃까지 냉각하여 관측)
(92 중량% NMMO : 135 ℃부터 영하 20℃까지 냉각하여 관측)

표 2는 수분함량이 13.3 중량% 및 8 중량%인 NMMO 수화물 각각의 용융물에 대한 냉각속도에 따른 결정화 온도를 나타낸 것이다. 냉각 속도가 분당 10~200 ℃일 때, NMMO 단일 수화물은 결정화 온도는 29~20 ℃이다. 냉각속도가 분당 10 ℃인 경우 NMMO 단일 수화물의 결정화 온도를 표 1의 값(결정화 온도 20 ℃)과 비교해 보면 9 ℃의 차이가 있다. 그 이유는 용융물을 얻기 위한 가열 최대 온도가 각각 95 ℃(표 2) 및 80 ℃(표 1)로 서로 다르기 때문에 나타나는 열적 경력의 차이에 의한 것이다. 한편, 수분함량이 8 중량%인 NMMO 수화물은 135 ℃까지 가열한 후 냉각 속도를 분당 10~200 ℃로 증가시키면 결정화 온도가 낮아진다. 그러나 NMMO 단일 수화물과는 다르게 분당 10 ℃의 냉각속도에서 30 ℃, 78 ℃ 및 99 ℃에서 결정화가 일어난다. 냉각속도를 증가시킴에 따라 결정화 온도는 점점 낮아지며, 분당 60 ℃ 이상의 냉각속도에서는 상기의 78 ℃ 및 99 ℃에서 일어났던 결정화가 사라지게 되어 비등온 결정화 온도는 하나만 관찰된다. 이것은 냉각속도가 분당

60 ℃ 이상으로 증가하면 78 ℃ 및 99 ℃에서 NMMO 수화물의 결정화가 일어나지 않고 22 ℃ 이하의 낮은 온도 쪽으로 결정화가 균일하게 일어나기 때문이다. 따라서 수분함량 8 중량%인 NMMO 수화물의 경우도 용융점 이상으로 완전히 가열한 후 냉각시킬 때 분당 60 ℃ 이상의 냉각속도로 급냉하면 22 ℃ 이하의 온도에서도 과냉각된 액상 NMMO 용매를 얻을 수 있다.

NMMO 수화물을 용점 이상으로 가열한 후 소정 온도까지 급냉하여 유지한 등온결정화 거동으로부터 소정 온도에서의 과냉각된 NMMO 용매의 액상 유지시간을 알 수 있다. 표 3은 95 ℃에서 용융상태에 있는 수분함량 13.3 중량%인 NMMO 단일 수화물(용융점 78 ℃)을 분당 20 및 200 ℃의 냉각속도로 각각 일정 온도까지 급냉한 후, 그 온도에서 결정화되기 직전까지의 시간(액상 존속 시간)을 나타내고 있다. 냉각속도가 분당 20 ℃인 경우 급냉된 일정 온도가 용융점 이하인 30 ℃, 35 ℃, 37.5 ℃, 38.5 ℃, 40 ℃ 및 45 ℃일 때, 액상 존속 시간은 각각 2초, 10초, 15초, 27초, 38초 및 38초 이상이었다. 냉각속도가 분당 200 ℃인 경우 동일한 과냉 일정 온도에서 액상 존속 시간은 각각 12초, 48초, 55초, 217초, 1800초 및 1800초 이상이었다. 특히 냉각속도가 분당 200 ℃인 경우 급냉된 일정 온도를 45 ℃, 50 ℃ 및 65 ℃로 유지하면 1800초 이상 경과해도 액상을 유지하며 DSC 상에서 수시간 동안 결정화를 나타내는 어떠한 발열 곡선도 나타나지 않는다.

[표 3]

NMMO 단일 수화물의 등온 결정화 거동

과냉각 유지온도(℃)	결정화 시간(초)	
	냉각속도(20℃/분)	냉각속도(200℃/분)
30	2	12
35	10	48
37.5	15	55
38.5	27	217
40	38	1800초 이상
45	38초 이상	"
50	"	"
65	"	"

NMMO 단일 수화물(함수율 13.3%M 용융점 78℃)
결정화 시간 : 95℃의 액상 용융물을 과냉각 유지 온도까지 각각의 냉각속도로 냉각한 후 과냉각 유지 온도에서의 액상 존속시간

도 3은 하기의 기초실험으로부터 NMMO 수화물 용매의 과냉 액상 영역에서 셀룰로오스의 부분 상변화 거동을 보여 주고 있다. NMMO 수화물이 과냉각되어 액상으로 존속하는 온도가 65 ℃ 이상의 온도범위에서는 셀룰로오스가 용해되는 영역이며(A 영역), 50 ℃ ~ 65 ℃의 온도범위에서는 셀룰로오스의 용해 및 비가역 팽윤이 공존하는 영역이고(A+B 영역), 50 ℃ 이하의 비가역 팽윤 (B 영역) 및 가역 팽윤 영역(C 영역)이다. 셀룰로오스의 용해 영역(A 영역)에서는 펄프 분말 표면에 젤 피막을 형성하기 때문에 균일한 용액을 제조하기 어렵거나 또는 용액이 된다 하더라도 강한 전단력이 소요되고 시간이 소요된다. 셀룰로오스의 용해 및 비가역 팽윤이 공존하는 영역(A+B 영역)에서는 상기의 용해 영역보다 더 용이하게 용액을 제조할 수 있으나 전단력이 필요하며 그로 인한 용액의 분해가 야기될 수 있다. 셀룰로오스의 비가역적 팽윤 영역(B 영역)에서는 셀룰로오스가 용해되지 않고 팽윤만 되므로, 최소의 전단력과 최단의 시간으로 펄프 분말을 생산성이 높게 처리하게 된다. 그 결과로 생산되는 셀룰로오스 NMMO 용액은 용액의 분해가 최소화된 고균질의 용액이 된다. 셀룰로오스의 가역적 팽윤 영역(C 영역)에서는 NMMO의 물함량이 높아 셀룰로오스의 용해도가 낮아지므로 고농도 셀룰로오스 용액을 제조하기 어렵다. 그러나 C 영역에서 빗금친 부분은 가역적 팽윤 영역이지만 셀룰로오스를 팽윤시키고 가열하면 셀룰로오스 용액을 제조할 수 있다.

상기에서 알 수 있듯이, 셀룰로오스의 용해를 위해 50 중량% NMMO 수용액을 농축하여 제조한 8~18 중량%인 수분함량을 지닌 NMMO 수화물의 열적거동에서 NMMO 수화물은 용융 후 소정온도로 급냉하면 용점이하의 온도에서도 충분히 긴 시간 동안 과냉각된 액상으로 존재하게 되므로 셀룰로오스의 용해를 최소화하면서 펄프 내부까지 침투되어 셀룰로오스를 팽윤시킬 수 있다.

따라서, 이에 착안하여 본 발명의 기술적 과제는 수분함량 8~18 중량%인 NMMO 수화물 용매, 더 바람직하기로는 수분함량 8~14 중량%인 NMMO 수화물 용매를 용융한 후 용융점 이하의 저온 액상으로 과냉각시켜 셀룰로오스가 용해 및 팽윤이 공존하는 영역, 바람직하기로는 팽윤 영역에서 셀룰로오스의 용해를 최소화하고 팽윤되는 것을 최대화시키므로써, 이 과냉각된 액상 NMMO 용매가 펄프 분말 내부로 쉽게 확산 및 침투되어 팽윤된 혼합물을 제조하고 이 팽윤된 혼합물을 가열 용해하여 고균질 셀룰로오스 용액을 제조하므로써 이루어진다.

발명의 구성 및 작용

이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따르면, 용융된 액상의 NMMO 수화물 용매를 급냉하여 용점이하로 과냉각시키는 단계, 및 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매에 셀룰로오스 펄프 분말을 혼합하여 팽윤시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액상 NMMO 수화물 용매를 이용한 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법이 제공된다.

본 발명의 과정에 의한 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법은 도 4의 고균질 셀룰로오스 용액의 제조공정도에 의해 보다 구체적으로 설명될 수 있다.

도 4에 도시한 바와 같이, 쌍축 팽윤 혼합물 제조기(5개 이하의 블록으로 구성)는 쌍축 압출기와 유사한 구조 및 기능을 갖으며 펄프 분말과 과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매를 혼합, 혼련 및 이송을 거쳐 팽윤 혼합물을 고효율로 제조한다. 이 팽윤 혼합물을 일축 압출기에 연속적으로 투입하여 고균질 셀룰로오스 용액을 제조한다.

과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매는 쌍축 펌프 혼합물 제조기(직경 60 mm, L/D 20)의 블록 1 상단에 소정의 속도로 분사된다. 펄프 분말은 도 7에 나타난 바와 같이 이송 진행 방향으로 피치 간격(P)이 감소되는 쌍축 가변 피치 스크루 공급기[직경(D) 45 mm, L/D 7, 최초 P/D 1.5]에서 압축되어 겔보기 비중이 조정되어 쌍축 펌프 혼합물 제조기의 블록 1의 측면으로 공급된다. 블록 1 상단에서 과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매가 분사되고, 겔보기 비중이 조절된 펄프 분말과 만나면서 혼합이 되어 쌍축 펌프 혼합물 제조기의 블록 2 및 3에서 펌프와 혼합이 일어나고 블록 4에서 균질화 및 이송 그리고 블록 5에서 소포 및 계량이 된다. 쌍축 펌프 혼합물 제조기의 전 구간의 온도는 도 3에서 셀룰로오스의 용해 및 펌프 혼재영역(A+B 영역), 더 바람직하게는 펌프 영역(B 영역)의 조건을 조성하기 위하여 실온 ~65 °C 바람직하기로는 실온 ~50 °C 더 바람직하게는 실온 ~45 °C 사이로 설정하는 것이 좋다.

쌍축 압출기를 사용하여 균질 셀룰로오스 용액을 제조하기 위한 일반 쌍축 압출기의 L/D는 35~48 이상이 요구되는데 비하여, 본 발명에서 사용하는 쌍축 펌프 혼합물 제조기의 L/D는 이보다 훨씬 작으면서도, 그 생산성은 같은 직경의 쌍축 압출기보다 약 10배 더 높다. 따라서, 본 발명에서의 쌍축 펌프 혼합물 제조기의 L/D는 보통, 10에서 35 정도이면 가능하나, 생산성 및 균질성면에서 더 바람직하게는 15에서 25인 것이 좋다. 쌍축 펌프 혼합물 제조기를 통과한 펌프 혼합물은 포장되거나 보편적으로 사용되는 일축 압출기로 연속적으로 이송되어 용해과정을 거쳐 셀룰로오스 성유나 필름을 제조하기 위한 셀룰로오스 용액으로 변환된다.

셀룰로오스 펄프 분말을 펌프하는 데 사용되는 NMMO 수화물 용매는 8~18 중량%, 바람직하기로는 8~14 중량%의 수분이 함유된 NMMO 수화물이며, 이는 50 중량% 이상의 NMMO 수용액을 감압 증류하여 과량의 물을 제거함으로써 제조되며 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용량을 지닌 조성이다. 이 NMMO 수화물 용매는 가열하여 용융한 후 65 °C 이하, 더 바람직하게는 50 °C 이하로 급냉하여 저온 액상으로 과냉각시켜 사용한다.

용융된 NMMO 수화물 용매를 급냉시키기 위한 방법은 여러 가지가 있을 수 있으나 액상의 과냉각된 NMMO 수화물 용매를 제조하는 개념을 이해하기 위하여 그 중 일부를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

도 5는 NMMO 수화물 용매의 분사 스트림 중심에서 냉각공기가 분사되고, 도 6에서는 NMMO 수화물 용매의 분사 스트림 외곽에서 냉각공기가 분사되고 있다.

또한, 과냉각된 NMMO 용매의 액상 유지시간은 전술한 바와 같이 수분함량과 냉각속도에 따라 다르게 나타난다.

수분함량 13 중량% 미만인 NMMO 수화물 용매는 여러가지 용융점이 존재하지만(표 1 및 도 1 참조), 만일 이 NMMO 수화물 용매를 용융한 후 분당 60 °C 이상의 냉각속도로 급냉하여 과냉각하면 T_{c1} 및 T_{c2} (도 1)에서 결정화는 일어나지 않고 약 25 °C 이하에서 결정화가 일어나므로 셀룰로오스의 용해를 최소화시키고 펌프를 최대화시키는 50 °C 이하의 온도로 과냉각된 액상 NMMO를 얻을 수 있다.

수분함량 13 중량% 이상인 NMMO 수화물 용매는 분당 20 °C 이상의 냉각속도로 급냉하여도 30 °C 이하에서 결정화가 일어나므로 셀룰로오스의 용해를 최소화시키고 펌프를 최대화시키는 50 °C 이하의 온도로 과냉각된 액상 NMMO를 얻을 수 있다. 따라서, NMMO 수화물 용매를 완전히 용융한 후, 65 °C 이하, 바람직하기로는 50 °C 이하로 과냉각된 액상 NMMO 용매를 얻기 위한 급냉속도는 분당 20 °C 이상(수분함량 13 중량% 이상인 NMMO 수화물 용매의 경우), 바람직하게는 분당 60 °C 이상(수분함량 13 중량% 미만인 NMMO 수화물 용매의 경우)의 냉각속도로 급냉하여 쌍축 펌프 혼합물 제조기 제1 블록에 투입해야 한다.

NMMO 수화물 용매는 용점 이상으로 가열하였다가 용점 이하의 온도로 과냉각시키면 전술한 바와 같이 일정시간 동안 액상을 유지한다. 이 과냉각 액상 유지 시간은 쌍축 펌프 혼합물 제조기의 제 1 블록 측면에 투입되는 펄프 분말의 온도에 의해 영향을 받는다. NMMO 수화물 용매를 급냉시키기 위한 건조 냉각 공기의 유량을 적게 사용하기 위하여 가능한 한 낮은 온도의 펄프 분말을 사용하는 것이 바람직하므로 투입되는 펄프 분말의 온도는 실온 ~50 °C, 바람직하게는 실온 ~40 °C로 유지하는 것이 바람직하다.

본 발명의 과정에서 셀룰로오스는 상용 펄프 슈이트를 원형 체(ring sieve)가 장착된 칼날(knife-edged) 블레이드 분쇄기로 분쇄하여 제조한 펄프분말을 사용한다. 상용 펄프 슈이트의 겔보기 비중은 0.8인데, 상용 펄프를 분말화 하면 나무 종류에 따라 분말의 평균 직경과 겔보기 비중이 달라진다. 일례를 들면, 분쇄기의 조건이 동일하여도 침엽수 상용 펄프 분말의 평균 직경 및 겔보기 비중은 각각 50 μ m 및 0.08이며 활엽수 상용 펄프 분말의 평균 직경 및 겔보기 비중은 각각 16 μ m 및 0.05이다.

펄프 분말의 직경이 1000 μ m보다 더 크면 펄프 분말 내부까지 셀룰로오스의 용해없이 NMMO 수화물 용매가 침투하는데 많은 시간이 소요된다. 그러므로 펄프 분말의 직경은 1000 μ m 이하인 것이 바람직하다. 또한 펄프 분말의 직경과 관련하여 펄프 분말의 겔보기 비중이 0.05 이하이면, 펄프 직경이 너무 작아서 폭발 위험성이 대두되고 부피가 너무 커서 이송 효율이 낮아진다. 따라서, 겔보기 비중을 증대시켜 이송효율을 증가시키기 위하여는 도 7에서 나타난 바와 같이 펄프분말 압축 및 이송용 쌍축 가변 피치 스크루 공급기를 사용하여야 한다. 겔보기 비중 0.05의 펄프 분말을 0.5 이상으로 압축하면 과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매의 침투에 지장을 초래한다. 그러므로 펄프 분말의 겔보기 비중은 0.1에서 0.5 이하, 바람직하기로는 0.1에서 0.4로 압축시키는 것이 바람직하다.

하기 기초실험, 예비실험 및 실시예로서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이들 예비실험 및 실시예가 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 실시예에서 생성된 펌프 혼합물 및 용액의 특성은 다음과 같이 평가하였다.

1. 셀룰로오스 구조분석

사용된 셀룰로오스 펄프 분말은 셀룰로오스 I 구조이다. 이를 NMMO 수화물 용매에 용해 및 비가역 펌프하면 셀룰로오스 II 구조로 변환한다. 이를 확인하기 위하여 쌍축 펌프 혼합물 제조기 및 이와 연계된 일축 압출기의 다이를 통과한 각각의 펌프 혼합물 및 용해된 용액으로부터 셀룰로오스를 수거하여 X-선 조사를 하였다. X-선 장치는 MAC Science사의 MX18 X-ray Diffractometer를 사용하였다. 측정은 45 kV, 250 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 CuK α 선($\lambda=1.5405$)으로 분당 1°scanning하면서 회절 패턴을 얻었다.

2. 셀룰로오스의 중량 평균 중합도(DPw)

용액 생성시의 분해에 기인한 셀룰로오스의 분자량 변화는 다음과 같이 측정하였다. 셀룰로오스의 고유 정도를 우벨로드 점도계(Ubbelohode Viscometer No. 1, Fisher Corporation 제조) 및 ASTM D539-51T에 따라 제조한 0.5 M 큐엔(Cuene, 큐프리에탈렌디아민 히드록사이드) 용액을 사용하여 25±0.01 °C에서 0.1 내지 0.6 g/dl의 농도 범위에서 측정하였다. 시료의 고유 정도[IV]는 하기 식 (1)에 따라 농도(C) 및 비점도(η_{sp}

로부터 계산하였다. 중량 평균 중합도(DPw)는 하기 식 (2)의 마크-호우윅크(Mark-Houwink)의 방정식에 따라 상기 얻어진 고유 점도[IV]로부터 계산하였다 [참조: M. Marx, Makromol. Chem., 16, 157(1955); J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed., Vol. 144, Wiley-Interscience, New York, 1989].

수학식 1

$$[IV] = \lim_{C \rightarrow 0} [n_{sp}/C]$$

수학식 2

$$[IV] = 0.98 \times 10^{-2} DPw^{0.9}$$

3. 착색 불순물의 농도

셀룰로오스 용액의 제조시 용매의 변색을 30 % NMMO 수용액으로 측정하였다. 10 g의 셀룰로오스 용액을 취하여 16.17 ml의 증류수에 평형에 도달할 때까지 60 분 동안 침지시켰다. NMMO 용액 중에 함유된 착색 불순물을 자외선 가시성 분광분석기 (Hewlett Packard Model HP8453)를 사용하여 용액의 흡광도를 450 nm에서 측정하였다. 결과는 아민 옥사이드의 광학 밀도(AOOD)로 나타냈으며, 이는 450 nm에서 1 중량% NMMO 용액의 흡광도를 의미한다. 50 % NMMO 수용액(BASF Co.)의 AOOD는 0.0006이었다.

4. 용액의 균질도

셀룰로오스 팽윤 혼합물 제조기로부터 제조된 팽윤분말을 일축압출기로 용해시켜 얻은 셀룰로오스 용액의 균질도를 셀룰로오스 입자의 존재 여부로 평가하였다. 일축 압출기(직경 120 mm, L/D 30)의 온도 분포는 고상 이동 지역 60 °C, 용해 지역 90 °C, 용해 이동 지역 100 °C, 다이 지역 100 °C로 설정되었다. 일축 압출기의 방출 지역 선단의 안전 한계 압력은 70기압으로 설정되었으며 스크루 분당 회전수는 150이었다. 이때 용해되지 않은 입자는 편광 현미경(Nikon polarizing microscope, Type 104)으로 관찰 및 평가하였다.

기초실험 : 셀룰로오스의 팽윤 및 용해 거동

도 3의 셀룰로오스의 부분 상변화 거동을 위한 자료를 얻고 셀룰로오스가 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 수화를 용매에 용해되지 않고 팽윤만 되는 영역을 알기 위하여 펄프 분말과 용매 접촉 실험을 핫스테이지(Mettler Toledo FP900)를 부착한 편광 현미경(Nikon polarizing microscope, Type 104)상에서 수행하였다. 용융된 NMMO 수화물은 용점 이하의 온도로 과냉각시키면 결정화가 일어날 때까지 액상으로 존재하는데, 이 액상유지 시간 동안 펄프 분말은 액상 NMMO 용매에 팽윤된다. 셀룰로오스와 NMMO 수화물간의 팽윤 및 용해 거동은 수분함량에 따라 다르다. 기존의 보고[미국특허 제4,196,282, H. Chanzy, et. al., J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 37, 239(1983)]는 NMMO 수화물의 용융점 이상의 온도에서 셀룰로오스 용해 및 팽윤 거동을 보고하였다.

그러나, 본 발명을 위한 기초조사에서는 NMMO 수화물의 용융점 이하의 온도(NMMO 수화물이 결정화되지 않고 액상으로 존재하는 과냉각 조건)에서 셀룰로오스의 팽윤거동에 대한 것이다. NMMO 수화물에 용해 및 팽윤된 셀룰로오스는 도 3에 도시한 것과 같이 세 영역으로 구분된다. A 영역은 셀룰로오스의 용해 영역, B영역은 비가역적으로 셀룰로오스가 팽윤된 영역, C영역은 가역적으로 팽윤된 영역이다. 용액 및 비가역적으로 팽윤된 영역의 셀룰로오스는 용매를 제거하면 셀룰로오스 II 구조이나 가역적으로 팽윤된 영역의 셀룰로오스는 용매를 제거하면 초기의 셀룰로오스 I 구조가 된다. 기초조사에서 각각의 셀룰로오스 구조 확인은 X선 회절분석을 통하여 확인하였다.

<기초실험 1>

함수율 13, 17 및 20 중량% NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후 분당 20 °C의 냉각속도로 급냉하여 30 °C로 유지하였다. 이들 각각의 용액에 실온(20~25 °C)의 셀룰로오스 펄프 분말(Sai-Lyo, Sappi, DPw 1050)을 투입하였다. 각각의 액상 NMMO 수화물에 펄프 분말이 접촉되어 팽창되는 동안 함수율 13 중량%의 액상 NMMO 수화물은 곧바로 결정화되어 펄프 분말이 더 이상 팽윤되지 않았다. 함수율 17 및 20 중량% NMMO에서는 약간의 팽윤이 진행되면서 15초 후에 NMMO 수화물의 결정화가 진행되었다.

<기초실험 2>

30 °C로 유지된 <기초실험 1>과 같은 과냉각 액상 용매 각각에 30 °C로 예열된 펄프 분말을 투입하였다. 예열된 펄프 분말의 팽창도는 <기초실험 1>의 펄프 분말 팽창도보다 더 크며 NMMO 용매는 30초가 경과한 후 결정화가 일어났다.

<기초실험 3>

함수율 8, 10.5, 13, 17 및 19 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후 분당 20 °C의 냉각속도로 급냉하여 40 °C로 유지하였다. 과냉각된 이들 각각의 액상 NMMO 수화물에 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 각각의 NMMO 수화물에 펄프 분말이 접촉되어 팽창되는 동안 액상의 NMMO 수화물은 20초 이내에 결정화되어 더 이상 펄프 분말은 팽윤되지 않았다.

<기초실험 4>

40 °C로 유지된 <기초실험 3>과 같은 과냉각 액상 NMMO 수화물 각각에 40 °C로 예열된 펄프 분말을 투입하였다. 예열된 펄프 분말의 팽창도는 <기초실험 3>의 펄프 분말 팽창도보다 더 크며 NMMO 수화물은 35초가 경과한 후 결정화가 일어났다.

<기초실험 5>

함수율 8, 10.5, 13, 17 및 19 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후에 분당 200 °C의 냉각속도로 급냉하여 40 °C로 유지하였다. 과냉각된 이들 각각의 액상 NMMO 수화물에 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 각각의 NMMO 수화물에 펄프 분말이 접촉되어 분말이 팽창되는 동안 액상의 NMMO는 곧바로 결정화되지 않고 300초 이상 경과 후에 결정화가 일어났으며 펄프 분말은 충분히 팽윤되었다.

〈기초실험 6〉

40 ℃로 유지된 <기초실험 5>와 같은 과냉각 액상 NMMO 수화물 각각에 40 ℃로 예열된 펄프 분말을 투입하였다. <기초실험 5>의 펄프 분말 팽창도와 비슷한 팽윤거동을 보였다.

〈기초실험 7〉

함수율 8, 10.5, 13, 17, 19 및 21 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후에 분당 200 ℃의 냉각속도로 급냉하여 50 ℃로 유지하였다. 과냉각된 이들 각각의 액상 NMMO 수화물에 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 펄프 분말의 팽창도는 <기초실험 6>보다 더 컸으며 NMMO 수화물은 1800초 이상 액상을 유지하였다.

〈기초실험 8〉

50 ℃로 유지된 <기초실험 7>과 같은 과냉각 액상 NMMO 수화물 각각에 50 ℃로 예열된 펄프 분말을 투입하였다. 예열된 펄프 분말의 팽창도는 <기초실험 7>보다 더 증가하였으며 펄프 분말의 일부는 용해되었다. 액상 용매는 1800초 이상 액상을 유지하였다.

〈기초실험 9〉

함수율 10.5, 13, 17, 19 및 21 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후에 분당 20 ℃로 급냉하여 65 ℃로 유지하였다. 과냉각된 이들 각각의 액상 NMMO 수화물에 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 함수율 10.5, 13 및 17 중량%의 과냉 액상 NMMO 수화물에서 펄프 분말은 팽윤된 후 용해되기 시작하였다. 함수율 19 중량%의 과냉 액상 NMMO 수화물에서는 팽윤된 펄프 분말 표면이 약간 용해되었으나 함수율 21 중량%의 과냉 액상 NMMO 수화물에서는 펄프 분말이 팽윤만 일어났다.

〈기초실험 10〉

함수율 10.5, 13, 17, 19 및 21 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후에 분당 20 ℃로 급냉하여 65 ℃로 유지하였다. 과냉각된 이들 각각의 액상 NMMO 수화물에 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 셀룰로오스 분말의 투입은 <기초실험 9>와 동일하게 65 ℃에서 실시하였으며 팽윤 후 95 ℃로 가열하였다. 함수율 10.5, 13, 17, 및 19 중량%의 과냉 액상 NMMO 수화물 각각에서 펄프 분말은 팽윤된 후 95 ℃의 온도에서 완전히 용해되었다. 함수율 21 중량%의 NMMO 수화물에서 펄프 분말은 용해과정 없이 팽윤만 일어났다.

〈기초실험 11〉

함수율 10.5, 13, 17, 19 및 21 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후에 95 ℃로 유지한 상태에서 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 함수율 10.5, 13, 및 17 중량%의 액상 NMMO 수화물에서 <기초실험 10>과 다르게 셀룰로오스 분말은 팽윤되지 않고 표면부터 용해되었으나 완전히 용해되지 않았다. 함수율 19 및 21 중량%의 NMMO 수화물에서 펄프 분말은 용해과정 없이 팽윤만 일어났다.

〈기초실험 12〉

함수율 8, 13, 19, 20, 및 21 중량%의 NMMO 수화물을 각각 용융점까지 가열하여 용융한 후에 분당 20 ℃의 냉각속도로 급냉하여 65 ℃로 유지하였다. 과냉각된 이들 액상 NMMO 수화물 각각에 실온의 셀룰로오스 펄프 분말을 투입하였다. 셀룰로오스 분말의 투입은 <기초실험 9>와 동일하게 65 ℃에서 실시하였으며 팽윤 후 150 ℃로 가열하였다. 함수율 8, 13, 및 19 중량%의 NMMO 수화물에서 펄프 분말은 팽윤 후 완전히 용해되었다. 함수율 20 및 21 중량%의 NMMO 수화물에서 펄프 분말은 150 ℃로 가열하여도 용해과정 없이 팽윤만 일어났다.

예비실험 : 겉보기 비중이 증가된 압축 펄프 분말의 팽윤 및 용해

상용 펄프 슈이트의 겉보기 비중은 0.8인데, 상용 펄프를 분말화 하면 수중에 따라 분말의 평균 직경과 겉보기 비중이 달라진다. 일례를 들면, 분쇄기의 조건이 동일한 경우, 침엽수 상용 펄프 분말의 평균 직경 및 겉보기 비중은 각각 50 μm 및 0.08이며 활엽수 상용 펄프 분말의 평균 직경 및 겉보기 비중은 각각 16 μm 및 0.05이다. 그러므로 수중에 관계없이 일정량의 펄프 분말을 대량으로 이송하기 위해서는 펄프 분말을 압축하여 겉보기 비중을 크게 하여야 한다. 펄프 슈이트로부터 분말화된 셀룰로오스는 이송 진행 방향으로 피치 간격(P)이 감소되는 쌍축 가변 피치 스크루 공급기[직경(D) 45 mm, L/D 7, 최초 P/D 1.5]로 분말을 압축하여 쌍축 팽윤 혼합물 제조기(직경 60 mm, L/D 20)의 제 1블록의 측면으로 공급하였다(도 4 및 도 7 참조). 쌍축 팽윤 혼합물 제조기에 펄프 분말 투입시 8~18 중량%의 수분이 함유된 NMMO 수화물을 용융시킨 후에 실온의 건조 공기를 이용하여 64 ℃ 또는 70 ℃로 냉각하여 쌍축 팽윤 혼합물 제조기의 제 1블록의 상단에 분사하여 공급하였다(도 4~도 6 참조). 그리하여 쌍축 가변 피치 스크루 공급기 및 쌍축 팽윤 혼합물 제조기에서의 거동을 조사하고자 하였다. 도 3에 의하면, 64 ℃ 및 70 ℃의 과냉 액상 NMMO 수화물 용매는 셀룰로오스의 비가역적 팽윤과 용해가 공존하는 영역 내지 용해 영역에 해당하므로 셀룰로오스의 팽윤과 용해가 동시에 일어난다. 즉, 쌍축 팽윤 혼합물 제조기에 연속공정으로 연결된 일축 압출기의 고상 이동지역에 해당하는 온도이다. 일축 압출기에서의 액상 NMMO 수화물과 셀룰로오스 분말의 팽윤 및 용해거동을 조사하기 위하여 하기의 예비실험을 시행하였다.

〈예비실험 1〉

쌍축 팽윤 혼합물 제조기의 제 1 블록 상단에 64 및 70 ℃로 과냉각된 액상의 NMMO 수화물 용매를 각각 분사하였다. 겉보기 비중이 각각 0.05(Sappi, 활엽수 펄프) 및 0.08(V-60, 침엽수 펄프)인 셀룰로오스 펄프 분말을 각각 일정 피치 쌍축 스크루 공급기를 이용하여 쌍축 팽윤 혼합물 제조기의 제 1 블록 측면에 일정량 공급하였다(도 7 참조). 셀룰로오스 NMMO 용액 중의 셀룰로오스 농도는 5~12 중량% 범위이었다. 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매의 온도와 같은 온도로 전체 구간이 가열된 쌍축 융합 분말 제조기를 통과하여 출구로 나온 팽윤 혼합물은 편광현미경으로 확인한 결과 64 ℃에서 펄프 분말은 수중에 관계없이 모두 팽윤되었다. 64 ℃에서의 펄프 분말 팽윤이 70 ℃에서의 펄프 분말 팽윤보다 더 크게 일어났다. 핫스테이지가 장착된 편광현미경상에서 팽윤된 혼합물을 95 ℃로 가열한 결과 모두 용해되었다. 일축 압출기로 팽윤된 혼합물을 이송하여 용해한 용액은 상기의 편광현미경상의 용액보다 약간 더 강한 갈색을 나타냈다.

〈예비실험 2〉

<예비실험 1>과의 차이점은 쌍축 스크루 공급기의 일정 피치 스크루를 사용하지 않고 그 대신에 가변 피치 스크루를 사용하여 겉보기 비중이 0.05(Sappi) 및 0.08(V-60)인 셀룰로오스 펄프 분말 각각을 쌍축 스크루 공급기를 통과시켜 겉보기 비중이 0.1이 되게끔 조절한 것이다. 그 이외의 실험 조건은 <예비실험 1>과 동일하였다. 얻어진 용액은 <예비실험 1>과 동일하였다.

<예비실험 3>

<예비실험 2>와의 차이점은 겔보기 비중이 각각 0.05(Sappi) 및 0.08(V-60)인 셀룰로오스 펄프 분말을 겔보기 비중이 0.2가 되게끔 조절한 것이다. 그 이외의 실험 조건은 <예비실험 1>과 동일하였다. 얻어진 용액도 <예비실험 1>과 동일하였다.

<예비실험 4>

<예비실험 2>와의 차이점은 겔보기 비중이 각각 0.05(Sappi) 및 0.08(V-60)인 셀룰로오스 펄프 분말을 겔보기 비중이 0.27이 되게끔 조절한 것이다. 그 이외의 실험 조건은 <예비실험 1>과 동일하였다. 64 ℃로 과냉각된 NMMO 수화물과 접촉된 후 얻어진 셀룰로오스 분말은 수중에 관계없이 모두 팽윤되었다. 그러나 70 ℃로 과냉각된 액상 NMMO 수화물에서 Sappi는 팽윤되었으나 95 ℃로 가열하면 일부 용해되지 않은 펄프 분말이 존재하였다. 한편 70 ℃에서 V-60은 모두 팽윤 되었으며 <예비실험 1>과 동일한 결과를 보였으며 이를 95 ℃로 가열한 결과 <예비실험 1>과 동일하였다.

<예비실험 5>

<예비실험 2>와의 차이점은 겔보기 비중이 0.05(Sappi)인 펄프 분말을 겔보기 비중 0.3으로 압축하고, 겔보기 비중이 0.08(V-60)인 펄프 분말을 겔보기 비중 0.45로 압축 조절한 것이다. 그 이외의 실험 조건은 <예비실험 1>과 동일하였다. 64 ℃로 과냉각된 NMMO 수화물과 접촉된 셀룰로오스 분말은 수중에 관계없이 모두 팽윤되었다. 그러나 70 ℃로 과냉각된 액상 NMMO 수화물에서는 수중에 관계없이 펄프 분말은 표면에만 팽윤되었으며 이를 95 ℃로 가열하면 표면에 피막을 형성하여 셀룰로오스 분말은 완전히 용해되지 않았다.

상기 예비실험으로부터 펄프 분말의 겔보기 비중이 커질수록 70 ℃로 과냉각된 액상 NMMO 용매 내에서 펄프 분말은 표면에 겔 막이 형성되어 팽윤이 어렵고 용해되지 않는다. 겔보기 비중이 0.3인 Sappi의 경우, 액상 NMMO 용매내에서 최초 접촉 온도가 70 ℃이면 표면에 얇은 겔 막이 형성되어 95 ℃로 가열되어도 완전히 녹지 않는다. 그 반면, 최초 접촉 온도가 64 ℃이면 팽윤되어 95 ℃로 가열하면 완전히 녹는다. 따라서 64 ℃에서는 펄프 분말 표면에 겔 막이 형성되지 않고 액상 NMMO 용매가 셀룰로오스 분말 내부까지 확산되어 잘 팽윤되는 것이다.

상기의 예비실험을 바탕으로 하기의 실시예를 시행하였다.

<실시예 1>

95 ℃에서 완전히 용융된 액상 NMMO 단일 수화물 용매(함수율 13.3%)는 시간당 734 kg을 기어펌프로 공급하였는데, 이송 파이프(25.4 mm) 끝 부분은 64개의 노즐 구멍(직경 0.1 mm)으로 구성된 원형 방액구(직경 60 mm)가 부착되어 있다. 이 방액구 중심에는 냉각 공기 유도관이 설치되어 있어서 도 5와 같이 방액구의 분사 노즐을 통과한 이 용매 용액 줄기는 냉각공기 분사 노즐로부터 사방으로 시간당 1140 ㎥의 유량으로 분사되는 15℃의 건조 냉각 공기와 거의 수직 방향으로 만나 액상 NMMO 단일 수화물 용매는 50 ℃로 급냉되었다(도 5). 이렇게 급냉된 액상 NMMO 단일 수화물 용매를 쌍축 팽윤 혼합물 제조기의 제1 블록의 상단에 분사하였다.

한편, 중합도(DPw) 1050, 평균 직경 16 μ m, 겔보기 비중 0.05인 셀룰로오스 펄프(Sappi) 분말을 이송 진행 방향으로 Pitch 간격(P)이 감소되는 쌍축 가변 피치 스크루 공급기(직경(D) 45 mm, L/D 7, 최초 P/D 1.5)를 통과하여 이 분말을 겔보기 비중 0.3으로 압축하였다. 압축된 실온의 펄프 분말을 시간당 100 kg으로 쌍축 팽윤 혼합물 제조기(직경 60 mm, L/D 20)의 제1 블록 측면으로 공급하였다(도 4 및 도 7). 쌍축 팽윤 혼합물 제조기의 5개 블록(도 4)의 설정 온도는 모두 40 ℃이었다. 5개 블록을 지나면서 상기의 펄프 분말과 과냉각 액상 NMMO 단일 수화물 용매는 이송 및 혼련되어 NMMO 용매가 내부까지 침투된 팽윤 분말이 생성되었다. 이 팽윤 분말은 일축 압출기(직경 120 mm, L/D 30)로 연속적으로 이송되었다. 일축 압출기의 온도 분포는 고상 이동 지역 60 ℃, 용해 지역 90 ℃, 용해 이동 지역 100 ℃, 다이 지역 100 ℃로 설정되었다. 일축 압출기의 방출 지역 선단의 안전 한계 압력은 70기압으로 설정되었으며 스크루 분당 회전수는 150이었다. 일축 압출기의 다이 지역을 통과한 용액은 완전히 탈포, 용해되었음을 확인하였다. 용액의 색깔은 거의 무색이었으며 용액으로부터 회수된 셀룰로오스의 DPw는 9800이었다. 용액으로부터 회수된 NMMO 수용액의 AOOD는 0.0008이었다.

<실시예 2>

<실시예 1>과의 차이점은 쌍축 가변 피치 스크루 공급기에 예열기를 부착하여 펄프 분말을 40 ℃로 예열한 것이다. 그 이외의 실시 조건은 <실시예 1>과 동일하였다.

일축 압출기의 다이 지역을 통과한 용액도 <실시예 1>과 동일하게 완전히 용해되었으며, 용액으로부터 회수된 셀룰로오스의 DPw도 거의 동일하였다. 용액으로부터 회수된 NMMO 수용액의 AOOD도 거의 동일하였다. <실시예 1>과 비교하면, 펄프 분말을 40 ℃로 예열하지 않고 실온의 것으로 사용하여도 된다는 것을 알 수 있었다.

<실시예 3>

<실시예 1>과의 차이점은 방액구 중심으로 유도되는 15 ℃의 건조 냉각 공기를 시간당 2100 ㎥ 유량으로 분사하여 40 ℃로 급냉된 액상 NMMO 단일 수화물 용매를 사용한 것이다. 그 이외의 실험 조건은 <실시예 1>과 동일하였다. 일축 압출기의 다이 지역을 통과한 용액도 실시예 1과 동일하게 완전히 용해되었으며, 용액으로부터 회수된 셀룰로오스의 DPw 및 NMMO 수용액의 AOOD도 거의 동일하였다. <실시예 1>과 비교하면, 셀룰로오스의 팽윤 영역에서는 거의 동일한 결과이었다.

<실시예 4>

<실시예 1>과의 차이점은 15 ℃의 건조 냉각 공기의 유량을 시간당 450 ㎥으로 줄여서 과냉 액상 NMMO 단일 수화물 용매를 65℃로 한 것이다. 그 이외의 실험 조건은 <실시예 1>과 같았다. 일축 압출기의 다이 지역을 통과한 용액의 색깔은 <실시예 1>의 용액보다 약간 더 진한 갈색이었다. 용액은 방사 가공에 이상이 없었으나 용액으로부터 회수된 셀룰로오스의 DPw는 950 이었으며, NMMO 수용액의 AOOD는 0.00100이었다.

<실시예 5>

<실시예 1>과의 차이점은 방액구의 64개 노즐 구멍(직경 0.1 mm)을 통과한 NMMO 용매 줄기를 급냉하기 위하여 냉각공기를 방액구 중심으로 유도하지 않고, 그 대신에 NMMO 용매 줄기의 외곽에서 냉각 공기를 방사하도록 유도하였다. 즉, 도 6과 같이 용매 줄기 외곽에 64개의 노즐 구멍(직경 0.06 mm)을 갖는 원형 공튜브(hollow) 속으로 냉각 공기를 유도하였고, 이 냉각 공기가 용매 줄기와 30 °위로 만나도록 노즐 구멍 방향을 정하였다. 15 °C의 건조 냉각 공기를 시간당 1140㎥의 유량으로 공급하였다. 또 하나의 차이점은 함수율 8 중량%의 NMMO 수화물을 135 °C에서 용융된 것을 시간당 734 kg을 공급하여 상기의 건조 냉각 공기로서 65 °C로 급냉한 것이다. 그 이외의 것은 모두 <실시예 1>과 동일하였다. 일축 압축기의 다이 지역을 통과한 용액도 <실시예 1>과 동일하게 완전히 용해되었으나, 용액의 점도 및 색깔은 <실시예 1>의 용액보다 각각 약간 더 높고 약간 더 강한 갈색이었다. 용액으로부터 회수된 셀룰로오스의 DPw는 9300이었고 NMMO 수용액의 AOOD는 0.0011이었다.

발명의 효과

본 발명에 따라 용융점 이상으로 가열하여 용융된 액상 NMMO 수화물 용매를 급냉하여 얻은 과냉각된 액상 NMMO 수화물 용매를 사용하여 셀룰로오스의 팽윤을 최대화하고 그 용해를 최소화하는 신규 공정을 도입함으로써 용액의 균질성을 최대로 확보할 수 있으며, 또한 셀룰로오스의 분해 최소화 및 NMMO 분해의 최소화를 유지하면서도 생산성 향상과 공정의 간소화를 동시에 달성할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용융된 액상의 NMMO 수화물 용매를 급냉하여 용정이하로 과냉각시키는 단계, 및

상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매에 셀룰로오스 펄프 분말을 혼합하여 팽윤시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액상 NMMO 수화물 용매를 이용한 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각공정은 액상 NMMO 수화물 용매의 분사 스트림에 냉각공기를 분사하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 NMMO 수화물 용매는 함수율이 8~18중량%인 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 NMMO 수화물 용매는 함수율이 8~14중량%인 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매는 65°C이하의 온도로 급냉하는 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매는 50°C이하의 온도로 급냉하는 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매는 20°C/분 이상의 속도로 급냉하는 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매는 60°C/분 이상의 속도로 급냉하는 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매에 혼합되는 셀룰로오스 펄프분말의 온도는 실온~50°C의 범위인 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매에 혼합되는 셀룰로오스 펄프분말의 온도는 실온~40°C의 범위인 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 상기 펄프분말의 직경은 1000μm 이하인 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 12.

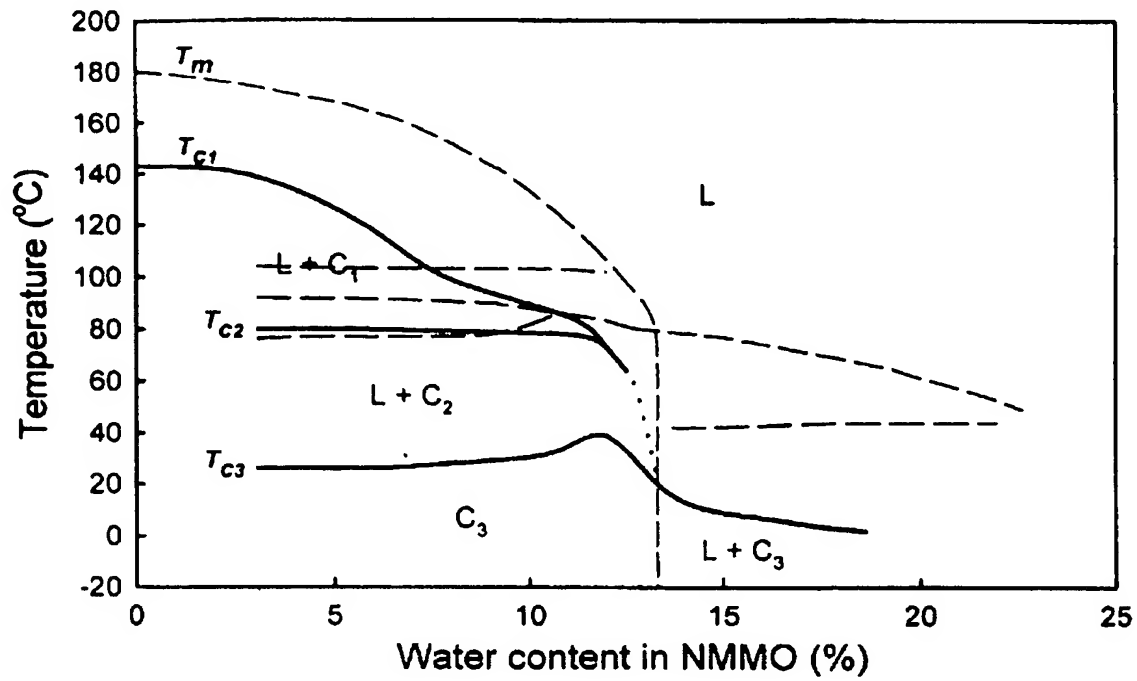
제 1항에 있어서, 상기 펄프분말의 겉보기 비중은 0.1~0.5의 범위인 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

청구항 13.

제 1항에 있어서, 상기 과냉각 액상 NMMO 수화물 용매와 펄프분말의 혼합 및 팽윤공정은 실온~65°C의 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고균질 셀룰로오스 용액의 제조방법.

도면

도면 1



T_m : 용융 온도 T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} : 결정화 온도

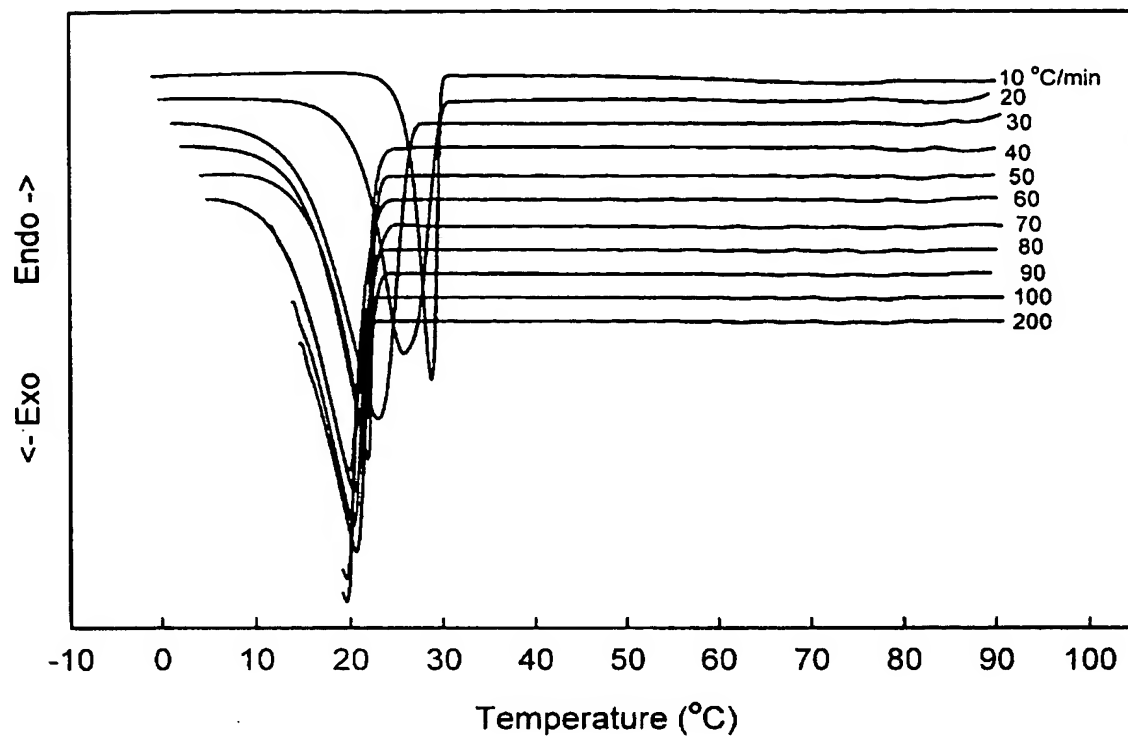
L : 액상 NMMO 수화물

C₁ : 80 °C 이상에서 결정으로 존재하는 NMMO 수화물

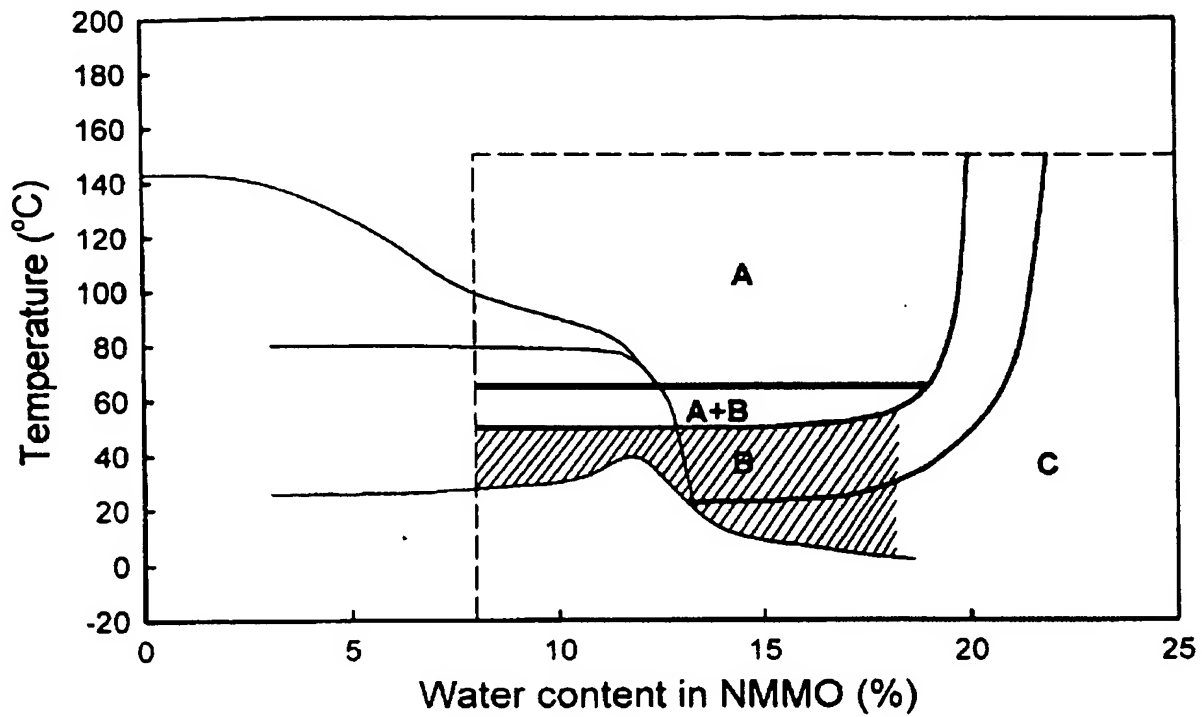
C₂ : 20-80 °C 에서 결정으로 존재하는 NMMO 수화물

C₃ : 33 °C 이하에서 결정으로 존재하는 NMMO 수화물

도면 2



도면 3



A : 셀룰로오스의 용해 영역

B : 셀룰로오스의 비가역적 팽윤 영역

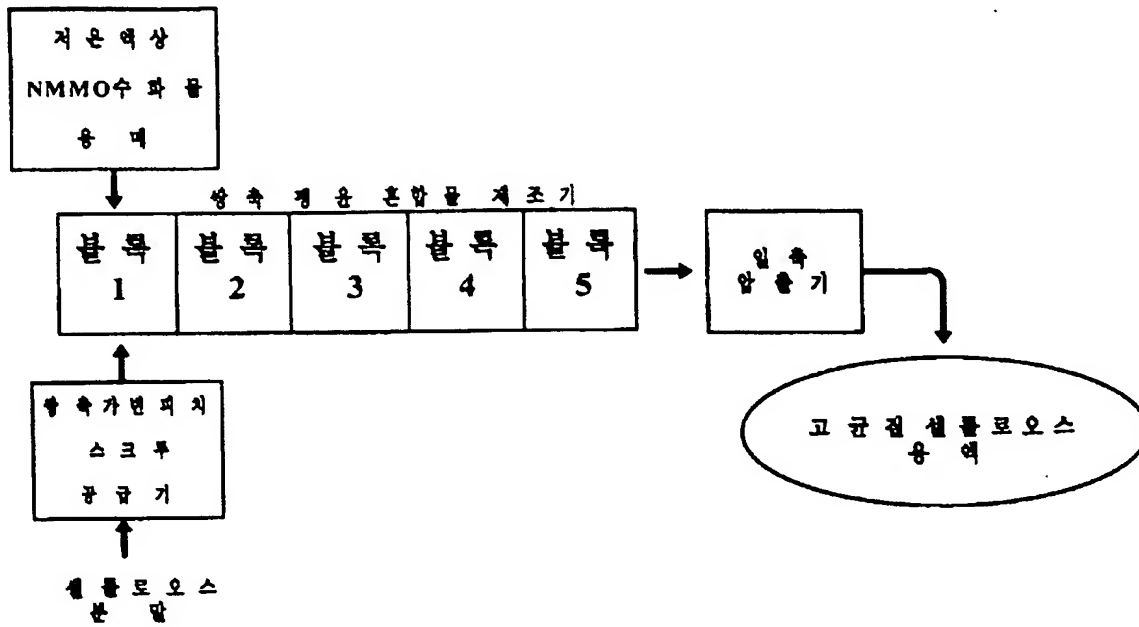
C : 셀룰로오스의 가역적 팽윤 영역

점선 : 기초실험에 의한 구분선

가는 실선 : NMMO 수화물의 결정화 온도 곡선

(분당 10 °C의 냉각에 의한 결정화 온도)

도면 4



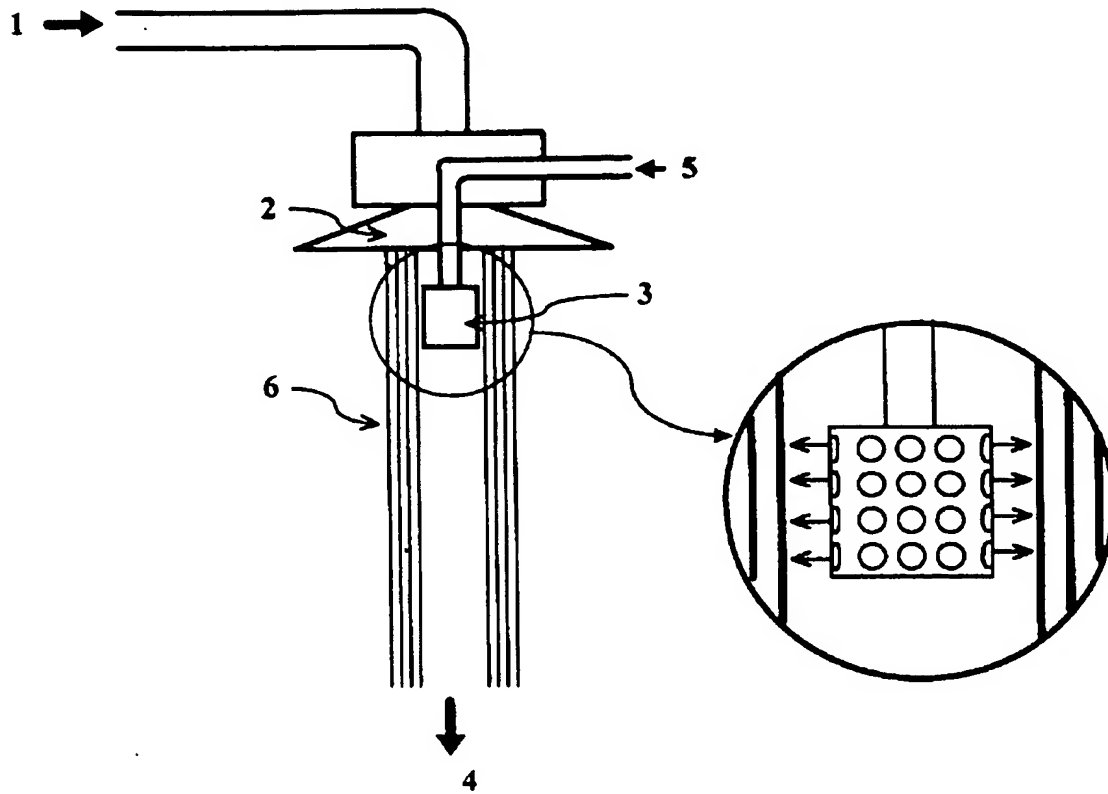
블록 1 : 펄프 분말 및 용융점 이하로 급냉된 액상 NMMO 수화물
용매 공급 구간

블록 2-3 : 셀룰로오스 팽윤 혼합물을 생성하는 혼합 및 혼련 구간

블록 4 : 이송 및 균질화 구간

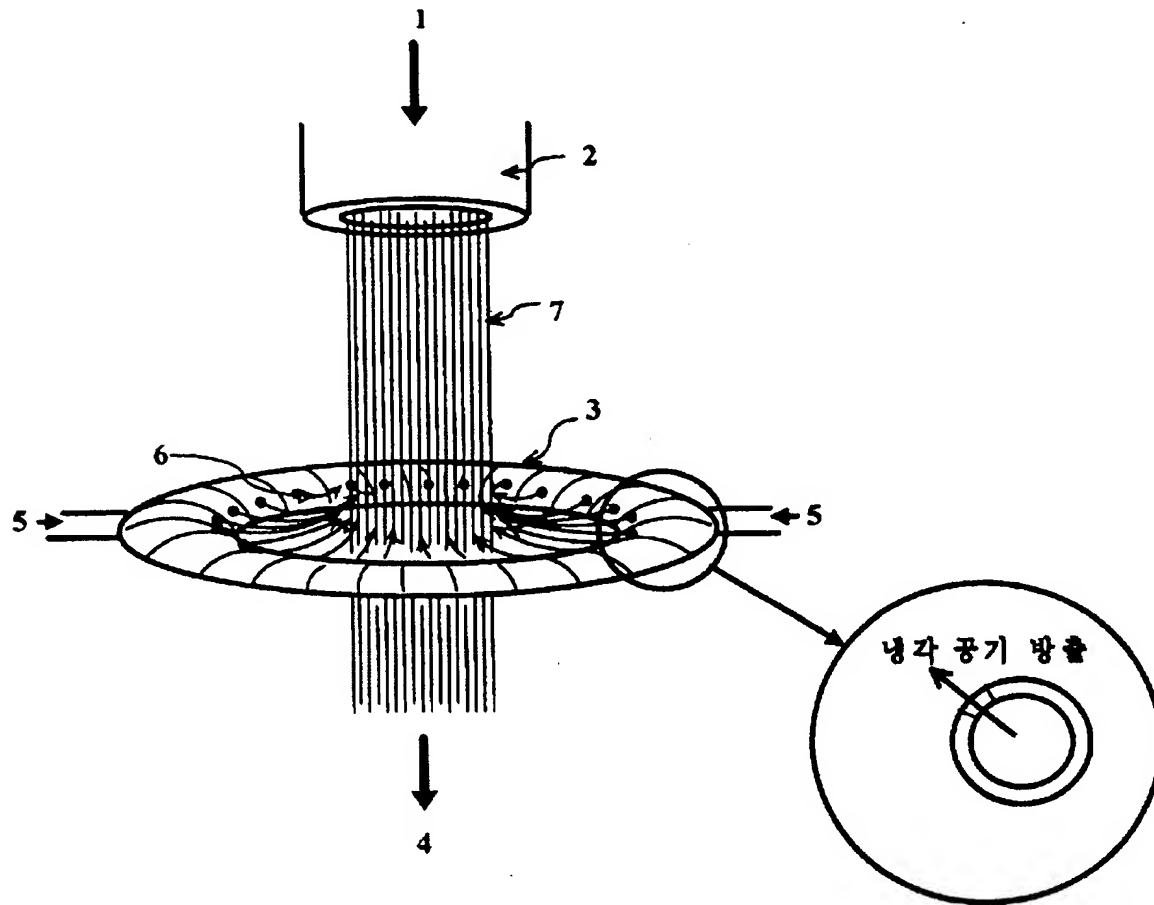
블록 5 : 소포 및 계량 구간

도면 5



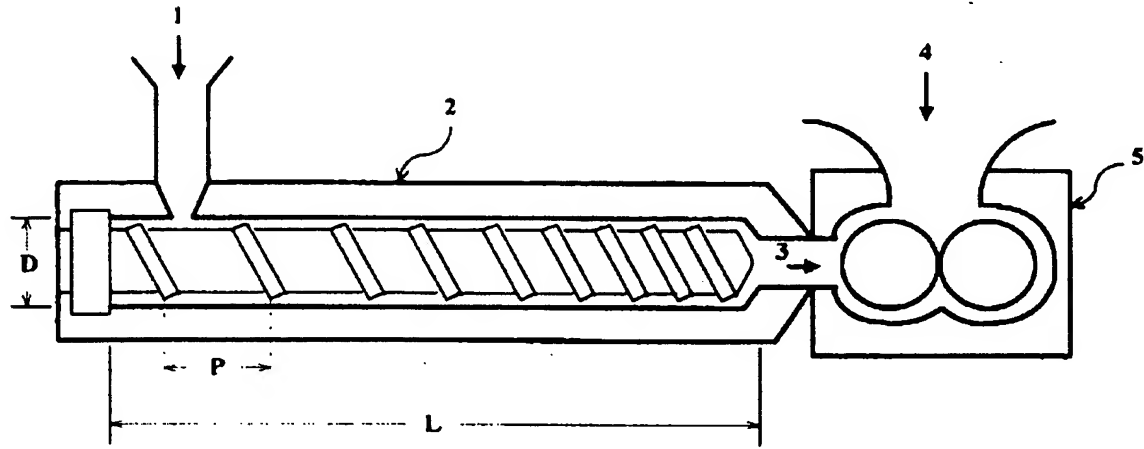
- | | | |
|----------------------------|---------------|---------------|
| 1. 용융된 NMMO 주입 | 2. NMMO 분사 노즐 | 3. 냉각공기 분사 노즐 |
| 4. 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 배출 | 5. 냉각공기 주입 | |
| 6. 분사된 액상 NMMO | | |

도면 6



1. 용융된 NMMO 주입 2. NMMO 분사 노즐 3. 냉각공기 원형 분사 노즐
 4. 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 배출 5. 냉각 공기 주입
 6. 냉각 공기 배출 7. 분사된 액상 NMMO

도면 7



1. 펄프 분말 주입 2. 쌍축 가변 피치 스크루 공급기
3. 압축된 분말 이송 4. 용융점 이하로 과냉각된 액상 NMMO 분사 주입
5. 쌍축 융합 분말 제조기의 블록 1